

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 40.

4. Oktober 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54 sowie in deren Filialen: Bremen, Obernstr. 16. Breslau, Schweidnitzerstr. 11. Chemnitz Sa., Marktgräfchen 3. Dresden, Seestr. 1. Elberfeld, Herzogstr. 38. Frankfurt a. M., Kaiserstr. 10. Halle a. S., Große Steinstr. 11. Hamburg, Alter Wall 76. Hannover, Georgstr. 39. Kassel, Obere Königstr. 27. Köln a. Rh., Hohestr. 145. Leipzig, Petersstr. 19, I. Magdeburg, Breitweg 184, I. München, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). Nürnberg, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. Straßburg I. E., Gießhausgasse 18/22. Stuttgart, Königstr. 11, I. Wien I, Graben 28. Würzburg, Franziskanergasse 5/1. Zürich, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

G. Lunge u. E. Berl: Zur Bestimmung der Oxyde des Stickstoffs und zur Theorie des Bleikammerprozesses 1713.
H. Thiele u. R. Flade: Beitrag zur Ausreinigung von Nutzwässern 1722.

W. P. Dreaper: Verbesserungen in der Kunstseideherstellung und der heutige Stand dieser Industrie 1727.

Gerichtliche Entscheidungen in Patentsachen 1728.

79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Dresden (Schluß):

Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe II 1731.

Abteilungssitzungen der medizinischen Hauptgruppe 1738.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metallbearbeitung 1741.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Vereinigte Staaten von Amerika: Zolltarifentscheidungen; — Standard Oil Company; — Australien; — Australischer Bund 1748; — Zolltarifentscheidungen; — Japan; — Bergbauindustrie Japans; — Fabrikation von Papier und Papierstoff in Birma; — Britisch-Ostindien: Verbot der Einfuhr von gefärbtem Chinin; — Ausstellungen; — Gibraltar; — Beteiligung der wichtigsten Länder am Außenhandel des britischen Reiches im Jahre 1906; — Englischer Whisky-Handel; — London 1749; — Zinnproduktion in Cornwall; — Liverpool; — Manchester; — Amsterdam; — Luxemburg; — Russland: Zolltarifierung von Waren; — Finnland: Zolltarifierung von Waren; — Patentstatistik; — Schweiz: Neuauflage der schweizerischen Pharmakopöe; — Österreich-Ungarn: Zolltarifentscheidungen; — Wien 1751; — Der Arbeitsmarkt im Monat August 1907; — Leipzig; — Handelsnotizen 1751; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: XII. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands zu Goslar 1753; — Internationaler Verein der Lederindustriechemiker; — Verband konditionierender Apotheker Deutschlands 1754; — Kaiserlich russische Technische Gesellschaft; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen 1755; — Patentlisten 1756.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Neu-York: Durand Woodman † 1757; — Bezirksverein Sachsen und Anhalt: Fr. Thieme: „Einige Chemiekapitel für unsere Damen“ 1760.
Berichtigung 1760.

Zur Bestimmung der Oxyde des Stickstoffs und zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von G. LUNGE und E. BERL.

In einer im 17. Heft dieser Zeitschrift (20, 694 [1907]) erschienenen Arbeit unterzieht F. Raschig die Resultate der im vorigen Jahre von uns veröffentlichten Abhandlung (diese Z. 19, 807 [1906]): „Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß“, einer scharfen Kritik. Ohne hier nochmals auf seine Berechtigung zu dem gegen uns angeschlagenen Tone eingehen zu wollen, werden wir in Kürze die von Raschig gegen unsere Untersuchungen erhobenen sachlichen Einwände besprechen und an der Hand neuen Versuchsmaterials deren Stichhaltigkeit erproben.

Der wesentlichste und einer experimentellen Nachprüfung leicht zugängliche Differenzpunkt bezieht sich auf die analytischen Methoden zur Bestimmung der Oxyde des Stickstoffs. Für diejenigen, welche der Zusammensetzung des Stickstoffoxoxyds N_2O_3 entsprechen (gleichviel, ob man hierin eine einheitliche chemische Verbindung oder ein Gemisch von $NO + NO_2$ bzw. N_2O_4 sieht), geht Raschig darin mit uns einig, daß bei Gegenwart von Sauerstoff konzentrierte Schwefelsäure das richtige, dagegen Natronlauge ein falsche Resultate ergebendes Absorptionsmittel ist. Für die Bestimmung des

Stickstoffperoxyds bei Gegenwart von Sauerstoff hält dagegen Raschig trotz des von uns beigebrachten umfassenden Versuchsmaterials an seiner Ansicht fest, daß konzentrierte Schwefelsäure in diesem Falle als Absorptionsmittel unbrauchbar sei, indem sie durch Abspaltung von Stickstoffverbindungen nicht reaktionsfähiger Form Verluste bei der Absorption ergebe, und andererseits durch Bildung von Ozon das Verhältnis von $N_2O_3 : N_2O_5$ nicht gleich 1, sondern größer als 1 erscheinen lasse. Raschig beharrt bei seiner früheren Meinung, daß für die Analyse von Stickstoffperoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff die Natronlauge das richtige Absorptionsmittel sei, welches einerseits eine vollständige Absorption ergebe und andererseits auch die Spaltung von N_2O_4 in gleiche Teile Nitrit und Nitrat in richtiger Weise anzeigen.

Wir hatten schon in unserer früheren Abhandlung (diese Z. 19, 809 [1906]) den bündigen Beweis erbracht, daß die Behauptungen Raschigs über die Wirkung der Schwefelsäure auf N_2O_4 unrichtig sind. Sowohl was die Gesamtabsorption, als auch die Spaltung in N_2O_3 und N_2O_5 anbelangt, fanden wir, daß konzentrierte Schwefelsäure der Theorie durchaus genügend nahe kommende Zahlen ergibt. Auch was die von ihm behauptete Abspaltung von N_2O und N_2 , sowie von O_3 bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure anbelangt, haben wir einen, wie wir noch heute festhalten müssen, die Angaben Raschigs scharf widerlegenden manometrischen Versuch an-

gestellt (S. 817), den R a s c h i g gar nicht zur Kenntnis nimmt, denn nach seiner Behauptung sollen wir angeblich die „Behauptung R a s c h i g s bestreiten, ohne uns auf Versuchsmaterial zu stützen“ (S. 708).

R a s c h i g führt nun in seiner letzten Abhandlung einen direkten Versuch an, um die von ihm behauptete Bildung von Ozon zu erweisen. Er leitet Stickoxyd und Luft zusammen, gibt den Gasen Zeit zur Oxydation und leitet sie hierauf in konzentrierte Schwefelsäure. Es erfolgt dann vollständige Absorption des „Isostickstoffperoxyds“, und die den Absorptionsapparat verlassenden Gase werden in Jodkaliumlösung geleitet, wo sie unter Abscheidung von Jod eine alkalische Reaktion herbeiführen, was nach ihm auf Bildung von Ozon zurückzuführen sei. Es ist nun sehr lehrreich, diesen neueren Versuch R a s c h i g s mit einem von ihm im Jahre 1905 (diese Z. S. 1288) angestellten Versuche zu vergleichen, wonach ein Gemisch von Stickstoffperoxyd und Sauerstoff (das nach R a s c h i g s neuesten Darlegungen als „Isostickstoffheptoxyd“ anzusprechen wäre, dem aber die gleichen Absorptionseigentümlichkeiten wie dem Isopentoxoxyd zukommen sollen) in gleicher Weise zuerst durch konz. Schwefelsäure und dann durch Jodkaliumlösung geleitet wurde. Damals hieß es: „Die Lösung blieb vollkommen hell“; also es erfolgte damals keine Ozonbildung, im Gegensatz zum Versuche von 1907. Auf diesen Widerspruch zwischen den Ergebnissen von R a s c h i g s eigenen Untersuchungen von 1905 mit denen von 1907 muß nachdrücklich hingewiesen werden. Eine oder die andere dieser Angaben muß doch falsch sein! Dies wird es um so eher verständlich machen, daß wir in der heutigen Abhandlung ihm mehrere unbedingt *unrichtige* Behauptungen über angeblich zu beobachtende Tatsachen nachweisen können.

Noch heute hält also R a s c h i g an seiner Anschauung fest (ohne allerdings neue experimentelle Belege zu deren Stütze vorzubringen), daß für die Absorption von Stickstoffperoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff Natronlauge das richtig wirkende Absorptionsmittel sei, im Gegensatz zu den Schlüssen, die wir aus unseren Versuchen ziehen müßten, wonach zwar Natronlauge das Stickstoffperoxyd quantitativ aufnimmt, dabei aber infolge der Gegenwart von Sauerstoff sich mehr Nitrat bildet, als bei der Spaltung von N_2O_4 entstehen sollte, nämlich mehr als 1 $NaNO_3$ auf 1 $NaNO_2$. Wir hatten den Beweis erbracht, daß diese Verschiebung in dem Verhältnis zwischen Nitrat und Nitrit nur bei Gegenwart von Sauerstoff eintritt; wenn man statt dessen ein neutrales Gas, in unserem Falle Stickstoff, zum Durchtreiben des N_2O_4 durch die Natronlauge verwendet, so wird das N_2O_4 in der Tat in gleiche Moleküle Nitrat und Nitrit umgewandelt. R a s c h i g will diese unsere Versuchsergebnisse nicht als richtig anerkennen, indem er sie auf die Verunreinigung des Stickstoffperoxyds mit mehreren Prozenten Wasser schiebt, welches die Bildung von Salpetersäure bedingen soll. Wäre dieser Grund irgendwie stichhaltig, dann hätten doch die einzelnen Versuchsserien keineswegs jene durchgängige Übereinstimmung zeigen können, die wir tatsächlich erwiesen haben. Immerhin erschien die Frage so wichtig, daß

wir sie nicht ohne Beibringung von neuem Versuchsmaterial diskutieren wollten. Wir haben zu diesem Behufe unter Anwendung von besonderen Vorsichtsmaßregeln reines wasserfreies Stickstoffperoxyd dargestellt, so daß die mit diesem Produkte erhaltenen Resultate als völlig einwandfrei angesprochen werden müssen, und wir gehen nunmehr zur Beschreibung dieser neuen Versuche über.

I. Darstellung und Analyse von reinem Stickstoffperoxyd.

Scharf getrocknetes reines Bleinitrat wurde in einer Verbrennungsrohre erhitzt und die entweichenden Gase in einem mittels Asbestdichtung an-

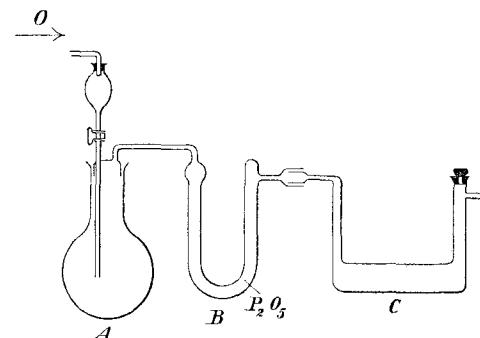


Fig. 1.

geschlossenen Absorptionsapparate in einer Kältemischung kondensiert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde einer wiederholten Rektifikation im Sauerstoffstrom unterzogen, wozu die im nachstehenden beschriebenen Apparate, Fig. 1 und 2, die ohne Kautschukverbindungen funktio-

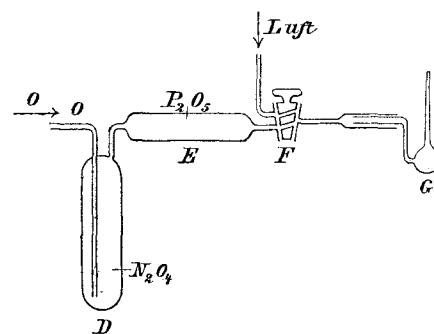


Fig. 2.

nierten, dienten. Das flüssige rohe Stickstoffperoxyd wurde in einen Kolben A (Fig. 1) eingefüllt, an dem eine mit Phosphorpentoxid gefüllte U-Röhre B angeschmolzen war, die ihrerseits mittels Glasschliffes mit der durch Eis gekühlten L e i b i g-schen Ente C in Verbindung stand. In das Trichterrohr des Kolbens A wurde phosphorpentoxydgetrockneter Sauerstoff eingeleitet und durch schwache Erwärmung des Kolbens A das Peroxyd verdampft, durch P_2O_5 durchgeleitet und in C kondensiert. Nach zweimaliger Fraktionierung des Stickstoffperoxyds auf diesem Wege wurde es vor der Einfüllung in kleine Glaskugeln in einem anderen Apparat (Fig. 2) einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen, wobei die ersten und letzten Anteile

I. Untersuchung von flüssigem Stickstoffperoxyd.¹⁾

Versuchs-Nr.	Konzentrierte Schwefelsäure als Absorptionsmittel										Fünfnormal-Natronlauge als Absorptionsmittel									
	An- gewandt N_2O_4 in g	sollen geben ccm NO	tatsäch- lich im Nitro- meter ge- funden ccm NO	Gesamt- absorp- tion in Pro- zenten der Theorie	Verbrauch an ccm KMnO_4 : berechnet für N_2O_4	Gefundenes Ver- hältnis in Prozenten des Gesamtstickstoffs	N_2O_3	N_2O_5	Vergleichs-Nr.	An- gewandt NaO_4 in g	sollten neutrali- sieren ccm $1_{16}\text{n}.$ -NaOH	Gesamt- absorp- tion in Pro- zenten der Theorie	Verbrauch an ccm $1_{16}\text{n}.$ -NaOH für NaNO_2	berech- neter Verbrauch für $1_{16}\text{n}.$ - KMnO_4	Bildung von NaNO_2 ccm $1_{16}\text{n}.$ -NaOH	aus Verbrauch berech- nete ccm $1_{16}\text{n}.$ - NaO_4	Ge- fundenes Verhältnis von NaNO_2 zu NaNO_3			
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n	o	p	r	s	t			
1	0,3238	157,42	156,34	99,31	68,93	77,14	49,36	50,64												
2	0,3261	158,52	157,25	99,20	69,16	77,39	49,22	50,78												
									3	0,3929	42,70	42,34	99,16	83,38	21,17	20,85	49,25			
									4	0,3786	41,14	40,05	97,35	81,56	20,03	20,39	50,75			
																		50,91		
																		49,49		

II. Gasförmiges Stickstoffperoxyd mittels Sauerstoff ins Absorptionsmittel übergeführt ¹⁾ .									
5	0,2561	124,49	123,39	99,11	53,52	59,89	48,53	51,47	
6	0,3863	187,78	184,60	98,40	80,99	90,63	49,10	50,90	7
									0,1641
									17,83
									17,70
									99,27
									26,68
									8,85
									6,67
									37,70
									62,30

¹⁾ Das Stickstoffperoxyd der Versuche 1, 3, 5, 7, 8 und andererseits 2, 4, 6, 9, 10 entstammt je einer Darstellung.

²⁾ Am Beginn des Versuchs 9 wurde ganz wenig der verdünnten Lauge aus dem Absorptionsapparat geschiedert; daher kommt die Ziffer für die Gesamtabsorption zu hoch heraus. Die in Spalte t angeführten Zahlen behalten indes völlige Gültigkeit.

verworfen wurden. Mittels eines Trichters wurde das flüssige Stickstoffperoxyd in das Rohr D eingefüllt und nun durch Einleiten von phosphor-pentoxydtrockenem Sauerstoff, der durch das in D eingeschmolzene Rohr O eintritt, die Vergasung ohne Erwärmung durchgeführt. Das Gasgemisch streicht durch das mit D durch ein Röhrchen verbundene Rohr E, das vollständig mit P_2O_5 angefüllt ist, dann durch den an E angeschmolzenen Zweiweghahn F und schließlich in die gewogene trockene Kugel G, die mittels Glasschliff an den Hahn F angeschlossen ist. Die Kugel G wird mit Eis gekühlt und hierdurch das Stickstoffperoxyd kondensiert. Vor dem Zusammeln der Capillaren wird durch entsprechende Stellung des Doppelbohrungshahnes F phosphor-pentoxydtrockene Luft durchgeleitet, und mit dieser werden die Capillaren ausgespült. Ohne vom übrigen Apparateenteile abzutrennen, werden die Capillaren der Glaskugel G abgeschmolzen und auf diese Weise eine durch Wägung zu ermittelnde, bestimmte Menge trockenen Stickstoffperoxyds eingeschlossen.

Mit dem auf solche Weise dargestellten Stickstoffperoxyd wurden die nachfolgenden Versuche durchgeführt, deren Analyseergebnisse in ähnlicher Weise, wie in unserer früheren Arbeit, tabellarisch zusammengestellt sein mögen. In gleicher Weise, wie früher ausführlich beschrieben, wurde zur Untersuchung des flüssigen Stickstoffperoxyds die mit dem N_2O_4 gefüllte Kugel in einer Stöpselflasche, die mit dem Absorptionsmittel fast völlig angefüllt war, zertrümmt. Bei den Versuchen, gasförmiges Stickstoffperoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff zu analysieren, wurde die mit dem zu untersuchenden Körper gefüllte Glaskugel in einer trockenen Drechselnschen Waschflasche zertrümmt, und mittels Sauerstoff wurden die gefärbten Gase in einem Absorptionsapparat übergeführt, der durch Glasschliff an die Drechselnflasche angeschlossen war.

Diese, mit dem mit aller erdenklichen Vorsicht dargestellten, reinsten trockenen Stickstoffperoxyd erhaltenen Resultate zeigen völligen Anschluß an die von uns seinerzeit mit etwas feuchtem Peroxyd erhaltenen, und die Behauptung Raschigs, die von uns früher erhaltenen Ergebnisse seien auf den Wassergehalt des Stickstoffperoxyds zurückzuführen, ist abzuweisen. Die Gesamtabsorption in Schwefelsäure und Lauge, sowohl bei Analyse des flüssigen Peroxyds als auch des im Sauerstoffstrom vergasten, zeigt eine Höhe von mehr als 99%, wobei die Zahlen für Säure und Lauge die gleichen Werte aufweisen.

Das Verhältnis $N_2O_3 : N_2O_5$ unter Anwendung von Schwefelsäure als Absorptionsmittel (Spalte h und i) ist sowohl bei der Analyse des flüssigen Peroxyds ohne freien Sauerstoff, als auch bei der des gasförmigen in Gegenwart von freiem Sauerstoff durchschnittlich = 49:51, also der Theorie 50:50 so nahe-kommend, wie man es irgend verlangen kann. Gegenüber den Behauptungen Raschigs muß auf die Bestätigung unserer früheren Versuche Wert gelegt werden, denn nach diesen Behauptungen (die er übrigens nicht für gut gehalten hat, durch neuerlich angestellte Versuche zu stützen) sollte bei Überführung des gasförmigen Peroxyds im Sauerstoffstrom infolge der von ihm angenommenen

Abspaltung von Sauerstoff das Verhältnis $N_2O_3:N_2O_5$ wesentlich größer als 1 sein, während es in allen unseren Versuchen sogar ein wenig kleiner als 1 ist.

Mit den früher von uns angeführten Analysenergebnissen stehen die Zahlen, die mit Natronlauge als Absorptionsmittel erhalten wurden, völlig in Einklang. Bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff erweisen sich die Ergebnisse für Natronlauge als gleich mit jenen der Schwefelsäure. Bei Gegenwart von freiem Sauerstoff tritt bei gleicher Gesamtabsorption wiederum eine Oxydation ein, und je nach der Art der Manipulation ist der Betrag dieser ein verschieden größer.

Endschluß: Die Wiederholung der Versuche über das Verhalten des Stickstoffperoxyds zu konzentrierter Schwefelsäure einerseits, zu Natronlauge andererseits, unter Anwendung der größtmöglichen Vorsichtsmaßregeln in bezug auf Reinheit der Substanz, Apparatur und Verfahren, hat erwiesen, daß unsere früheren Ergebnisse in dieser Beziehung vollständig richtig waren, und daß die anders lautenden Behauptungen Raschigs endgültig als durchaus unrichtig abzuweisen sind.

II. Zur Frage der intermediären Bildung von Stickstofftrioxyd bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Stickoxyd.

In unserer früheren Abhandlung waren wir auf Grund unserer Versuche dahin gekommen, für die Vorgänge in der Bleikammer neue Reaktionsgleichungen aufzustellen, welche einerseits der Tatsache Rechnung trugen, daß bei der Oxydation von Stickoxyd direkt Stickstoffperoxyd, ohne Bildung der Zwischenstufe N_2O_3 , entsteht, und daß andererseits Nitrosylschwefelsäure ein Sauerstoffüberträger ist, der, unter intermediärer Bildung der blauen Verbindung „Sulfonitronsäure“, Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure zu oxydieren vermag. Wir hatten in unserer Arbeit kinetische Versuche über die Oxydation von Stickoxyd mittels Sauerstoff und Luft durchgeführt (S. 861) und durch Verbesserungen an unserem Apparat Sorge getragen, daß die Mischung der zusammenströmenden Gase rasch und vollständig erfolge. Auf Grund der (im ersten Teile der heute vorliegenden Arbeit neuerdings einwandfrei bestätigten) Feststellung, daß Natronlauge bei Gegenwart von Sauerstoff für höhere Stickoxyde kein zuverlässiges Absorptionsmittel ist, hatten wir bei den eben erwähnten Versuchen konzentrierte Schwefelsäure zur Absorption der Gase verwendet und hatten sowohl die von Raschig als auch die von uns selbst unter Anwendung dieses Absorptionsmittels durchgeföhrten Versuche diskutiert.

Die Behauptung Raschigs, die Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffperoxyd gehe in zwei Teilreaktionen vor sich, von denen die eine — die Oxydation zu N_2O_3 — sehr rasch, die andere — die Oxydation des entstandenen N_2O_3 zu N_2O_4 — hingegen langsam verlaufe, daß demnach ein Knick in der die Vorgänge versinnlichenden Kurve auftreten müsse, wurde auf Grund der von Raschig selbst angestellten, sowie unserer eigenen Versuche zurückgewiesen. Wir konnten zeigen, daß überein-

stimmend (bis auf die durch unvollständige Mischung der reagierenden Gase im R a s c h i g schen Apparate entstehenden kleinen Versuchsfehler) die beiderseitigen Versuchsresultate eine durchaus stetig verlaufende Kurve ergeben, daß demnach die Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ stetig verläuft, ohne eine Geschwindigkeitsveränderung nach Erreichung der angeblichen Mittelstufe von N_2O_3 zu zeigen (S. 869). In seiner neuesten Arbeit erhebt R a s c h i g gegen uns den schweren Vorwurf, wir hätten durch „absichtlich verzerrte Auftragung der Kurve“ den von ihm behaupteten Knick zum Verschwinden gebracht. Wir haben bereits früher (diese Z. 20, 794 [1907]) gegen diese Kampfesweise R a s c h i g s Protest erhoben und wollen an dieser Stelle den Beweis für unsere Darstellung des Tatbestandes in schlagender Weise dadurch erbringen, daß wir eine graphische Darstellung der Versuche R a s c h i g s in doppelter Weise ausführen, wie es Fig. 3 zeigt. Einmal nämlich (A) in der von ihm selbst bevorzugten Weise (S. 1289 seiner Abhandlung vom Jahre 1905), wo das Verhältnis des (durch Permanganat gelieferten) Sauerstoffs, der zur Oxydation des bei den Einzelversuchen gebildeten nitrosen Gases erforderlich ist, zu dem Stickstoffgehalt dieser Gase in der Kurve zum Ausdruck kommt; dieses Verhältnis beträgt bei Oxydation von $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ zu 2HNO_3 auf 2 Atome N je 2 Atome O, bei der Oxydation von $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ zu 2HNO_3 aber auf 2 N nur 1 O. Das Verhältnis N/O = 1 deutet also auf Bildung von N_2O_3 , das Verhältnis N/O = 2 auf Bildung von N_2O_4 . Zweitens (B) führen wir das Kurvenbild nach der von uns angewandten, uns weit rationeller erscheinenden Grundlage aus, welche die in Peroxyd umgewandelte Menge NO in Prozenten der angewandten Menge anzeigt.

Man sieht aus dem Kurvenbild Fig. 3, daß von einem Knick weder bei A, noch bei B irgendwie die



Fig. 3.

Rede sein kann, und daß demnach an unserer Auffassung, wonach die Oxydation von Stickoxyd durch Sauerstoff direkt zu Stickstoffperoxyd erfolgt, schon auf Grund der graphischen Behandlung sowohl der unserigen wie auch von R a s c h i g s Zahlenwerten festgehalten werden muß.

Neben dieser graphischen Behandlung der Versuchsresultate, die an sich schon völlig beweiskräftig ist, hatten wir damals noch die reaktions-kinetische Berechnung derselben auf Grund der von W e g s c h e i d e r aufgestellten Gleichungen für isothermen Verlauf bei konstantem Druck durchgeführt. Bei dieser Berechnung war ein Versehen vorgekommen, das zwar, wie wir sofort sehen werden, an dem Endschluß nicht das mindeste ändert, das aber jetzt nicht etwa beschönigt, sondern deutlich hervorgehoben werden soll. Wir hatten 125 ccm NO verwendet, die der Theorie nach 62,5 ccm Sauerstoff zur Oxydation auf die Stufe des Peroxyds brauchen ($2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$). Wir ver-

wendeten absichtlich einen Überschuß von Sauerstoff, nämlich auf 125 ccm NO 500 ccm atmosphärische Luft, und nahmen durch ein Versehen hierin 125 ccm Sauerstoff an, während es doch nur 100 ccm Sauerstoff entspricht. 125 ccm O_2 würden gegenüber 125 ccm NO einen Überschuß von 100% Sauerstoff bedeuten, 100 ccm O_2 dagegen nur einen Überschuß von 60%.

In unserer Berechnung war infolge jenes Versehens der Ansatz zu den Differentialgleichungen auf Grund eines Überschusses von 100% Sauerstoff gemacht worden, während bei den Versuchen doch nur 60% Sauerstoffüberschuß angewendet worden waren. Diese Abweichung hat aber auf die Folgerungen, die wir aus der kinetischen Behandlung unserer Versuchsresultate zogen, keinerlei Einfluß, denn der tatsächlich angewandte Sauerstoffüberschuß von 60% ist bereits so groß, daß die Ergebnisse gegenüber 100% Überschuß keinen tiefgreifenden Unterschied aufweisen. Die analytischen Versuchsresultate werden durch diese Art der Berechnung selbstverständlich in keinem Punkte berührt, da sie sich ja aus der direkten Analyse der Absorptionssäure ergeben hatten. Immerhin war es geboten, eine nochmalige Berechnung der Konstanten vorzunehmen, auf Grund der tatsächlich angewandten Ausgangsvolumina: 125 ccm NO und 500 ccm Luft, enthaltend 100 ccm Sauerstoff.

Die in unserer Abhandlung abgeleitete Gleichung D (S. 866), die unter Zugrundelegung der Reaktion: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, also Bildung von Stickstoffdioxyd, aufgestellt worden war, nimmt unter Berücksichtigung, daß das Anfangsvolumen V_0 gleich dem $6\frac{1}{2}$ fachen des angewandten Sauerstoffs ist, nun die folgende Form an:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \frac{(1,25-2x)^2(1-x)}{(6,25-x)^2} \dots \dots (D_1)$$

und ergibt durch Integration:

$$K_1 = \frac{1}{t} \left\{ \begin{array}{l} \frac{168,75}{(5-8x)} + 112,25 \log(5-8x) \\ - 112,8 \log(1-x) - 112 \cdot 21 \end{array} \right\} \dots \dots (Ia)$$

wenn für $t = 0$, $x = 0$, d. h. am Beginne der Reaktion der Betrag des verbrauchten Sauerstoffs = 0 ist. Da die Versuchsresultate die Prozente des in Stickstoffperoxyd umgewandelten Stickoxyds anzeigen, so ergibt sich x , d. h. der Bruchteil des angewandten Sauerstoffs, welcher zurzeit t verbraucht ist aus:

$$\frac{\text{Prozente } \text{N}_2\text{O}_4 \times 5}{8 \times 100} = 0,00625 \times \text{Prozente } \text{N}_2\text{O}_4 .$$

Die frühere Gleichung E, welche unter der Voraussetzung abgeleitet wurde, daß das bei der Oxydation entstehende Stickstofftetroxyd zur Hälfte in Stickstoffdioxyd dissoziert sei, (gemäß $2\text{NO} + \text{O}_2 = 0,5 \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5(2\text{NO}_2)$) ist nun folgendermaßen zu schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 \frac{(1,25-2x)^2(1-x)}{(6,25-1,5x)^2} \dots \dots (E_1)$$

und nimmt in der integrierten Form die Gestalt an:

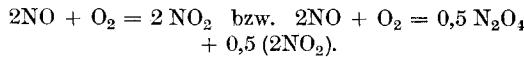
$$K_2 = \frac{1}{t} \left\{ \begin{array}{l} \frac{150,5}{(5-8x)} + 91,06 \log(5-8x) \\ - 92,36 \log(1-x) - 93,75 \end{array} \right\} \dots \dots (IIa)$$

wenn wiederum für $t=0$, $x=0$ ist. Von einer Neuberechnung der Konstanten nach der früheren Gleichung F resp. III wurde Abstand genommen, da sie zwischen denen von K_1 und K_2 liegen, und am Beginne der Reaktion besseren Anschluß an K_4 , im weiteren Verlaufe an K_2 ergeben müssen.

Die auf Grund der Gleichungen Ia und IIa berechneten Konstanten sind mit den ihnen zugrunde liegenden Versuchsdaten in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei zum Vergleich die auf Grund des doppelten Sauerstoffüberschusses in unserer früheren Abhandlung berechneten Konstanten in Klammern beigesetzt sind.

Reaktionszeit in Sekunden t	Zusammensetzung des Gasgemisches beim Eintritt in konz. H_2SO_4 in Prozenten		x Bruchteil des angewandten Sauerstoffs zur Zeit t umgewandelt	Reaktionskonstanten	
	N_2O_4	NO		K_1 berechnet nach Ia	K_2 berechnet nach IIa
1,76	52,49	47,51	0,3280	11,63 (1,26)	11,22 (1,15)
2,64	61,33	38,67	0,3833	11,71 (1,22)	11,20 (1,09)
3,96	69,05	30,95	0,4315	11,56 (1,17)	10,96 (1,00)
7,92	80,56	19,44	0,5035	11,91 (1,21)	11,12 (1,03)
13,78	85,28	14,72	0,5330	10,11 (0,886)	9,37 (0,708)
29,92	91,77	8,23	0,5736	9,92 (0,794)	9,07 (0,645)

Die neu berechneten Konstanten K_1 und K_2 zeigen sehr guten Anschluß an den betrachteten Verlauf der trimolekularen Reaktion



Die ersten Werte, die dem steileren Ast der Kurve entsprechen, ergeben vorzügliche Konstanz, während die Werte, welche für größere Reaktionszeiten erhalten werden, einen kleinen Abfall zeigen, was, wie wir bereits in unserer früheren Arbeit hervorhoben, damit erklärt werden muß, daß schon die unvermeidlichen kleinen Versuchsfehler in der Ermittlung der umgesetzten Menge Stickoxyds das Resultat sehr stark beeinflussen. Der Vergleich mit den auf Grund der unrichtigen Annahme eines doppelten Sauerstoffüberschusses errechneten und in Klammern gesetzten Konstanten ergibt sogar eine wesentlich bessere Übereinstimmung der letztberechneten, richtigen Konstanten untereinander, als bei den früher irrigerweise unter Annahme eines Überschusses von 100% Sauerstoff berechneten.

Der schon in unserer früheren Arbeit gezogene Schluß, daß die Oxydation des Stickoxyds direkt zu Stickstoffperoxyd führe, muß demnach sowohl auf Grund der graphischen Behandlung, als auch auf Basis der neuberechneten Werte der Konstanten für die trimolekulare Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{Stickstoffperoxyd}$, durchaus aufrecht erhalten werden. Daran ändern die spöttischen und unsachlichen Bemerkungen Raschigs nichts.

E n d s c h l u ß. Es ist nun von neuem in einwandfreier Form bestätigt worden, daß bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxyd durch freien Sauerstoff direkt in Peroxyd übergeführt wird, ohne intermediäre Bildung von Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäure-Anhydrid). Raschigs dem entgegenstehende Behauptung ist endgültig widerlegt worden.

III. Über die Vorgänge in der Bleikammer.

Die in unserer Abhandlung S. 894 für den Kammerprozeß aufgestellten Reaktionsgleichungen

hatten mit Rücksicht auf die nachgewiesene Oxydation des Stickoxyds direkt zu Stickstoffperoxyd folgende Gestalt erhalten:

1. $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_5\text{NH}_2$
(Sulfonitronsäure),
- 2a. $2\text{SO}_5\text{NH}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_5\text{NH}$
(Nitrosylschwefelsäure),
- b. $2\text{SO}_5\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + 2\text{SO}_5\text{NH}$
- 3a. $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2$
- b. $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_5\text{NH}_2$
- c. $\text{SO}_5\text{NH}_2 = \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4,$
4. $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4(2\text{NO}_2).$

Von den prinzipiell neuen Formulierungen der Gleichungen 1, 2a, 2b will Raschig nichts gelten lassen, und auch Gleichung 3b, die Umwandlung von Nitrosylschwefelsäure in Sulfonitronsäure durch Schwefeldioxyd, besteht nach ihm nicht, da letzteres nur auf das Hydrolyserungsprodukt, die salpetrige Säure, unter Bildung der Sulfonitronsäure zu wirken vermöge, nicht aber auf Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfonsäure).

Im Gegensatz hierzu reagieren nach Raschigs Behauptung die Metalle Hg und Cu nicht auf Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure unter 80% Gehalt, wogegen nach ihm gerade in diesem Gebiete, d. i. von 80 bis 55% H_2SO_4 , die schweflige Säure als reduzierendes Agens zu wirken vermag, während wir (S. 888) der Anschabung Ausdruck gaben, daß die Wirkung des Quecksilbers oder Kupfers als wesensgleich mit der der schwefligen Säure anzusprechen sei. Raschig geht sogar so weit, auf Grund einer Farbenreaktion, nämlich der Bildung des blau gefärbten Kupfersalzes der Sulfonitronsäure, die Frage entscheiden zu wollen, von welchen Konzentrationen der Schwefelsäure an die in dieser nachzuweisende salpetrige Säure als frei oder aber als gebunden in Form von Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfonsäure) vorhanden sei.

Diese so positiven Angaben von Raschig sind aber durchaus unrichtig. Weber, Trautz und auch wir hatten durch direkte, unzweideutige Versuche erwiesen, daß die schweflige Säure auch in

Lösungen in konztrierter Schwefelsäure reduzierend auf Nitrosylschwefelsäure einzuwirken vermag, allerdings wesentlich langsamer als in verdünnten Schwefelsäuren. In dem Maße als die Konzentration der Schwefelsäure sinkt, wächst ihre Lösungsfähigkeit für Schwefeldioxyd; doch wirkt dieses Reagens schon rasch auch in Säuren von solcher Konzentration, daß die salpetrige Säure darin ganz sicher noch als Nitrosylschwefelsäure gebunden ist. Andererseits wirken die Metalle Quecksilber und Kupfer, in entschiedenem Gegensatze zu R a s c h i g s Behauptung, reduzierend ein auf Lösungen von Kammerkristallen in Schwefelsäuren von so geringer Konzentration, daß darin zweifelsohne (wie schon der Geruch erkennen läßt) der größte Teil des Stickstoffs in Form von freier salpetriger Säure vorhanden ist.

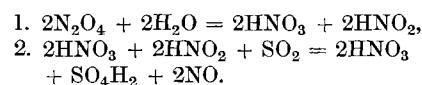
Diese unsere Behauptung wird durch folgende, sicher festgestellte Tatsachen erwiesen. Wenn man Nitrosylschwefelsäure in Kammersäure von 52° Bé. auflöst und diese Lösung, die stark nach salpetriger Säure riecht und gelbgrün gefärbt ist, in der also die SO_3NH in Schwefelsäure und salpetrige Säure zerfallen ist, im Nitrometer mit Quecksilber schüttelt, so erfolgt eine glatte Zersetzung unter Bildung von reinem Stickoxyd (das entstandene Gas ist vollständig in FeSO_4 -Lösung löslich) und unter Bildung eines zähen Schlammes von Mercurosulfat. Nur das Auftreten dieses Körpers, der in konzentrierteren Säuren viel löslicher als in verdünnten ist, und der in den letzteren die Ablesung des Gasvolumens schwierig oder selbst ganz unmöglich macht, hat die Veranlassung dazu gegeben, die Stickstoffbestimmungen im Nitrometer nicht mit verdünnten Lösungen vorzunehmen, was den Vorteil hätte, daß in diesen die (allerdings ja sehr unbedeutende) Löslichkeit des Stickoxyds eine noch geringere als in konzentrierteren Schwefelsäurelösungen ist. Daß in den dunkelgrauen undurchsichtigen Flüssigkeiten, wie sie im Nitrometer bei den verdünnteren Säuregemischen entstehen, die blaue Färbung des Kupfersalzes der Sulfonitronsäure nicht wahrnehmbar sein kann, liegt auf der Hand; indes weist die Entstehung des Stickoxyds auf den gleichen Reaktionsverlauf wie in konzentrierteren Säuren hin.

In gleicher Weise läßt sich der Nachweis führen, daß auch das Kupfer Lösungen von salpetriger Säure in verdünnten Schwefelsäuren glatt zu reduzieren vermag. Ein kleiner Rundkolben wurde durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Durch eine Bohrung führte ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, fast bis an den Boden reichend; durch die zweite Bohrung war ein Tropftrichter geführt; die dritte Bohrung war durch ein rechtwinklig abgebogenes, unmittelbar unter dem Stopfen endigendes Glasrohr verschlossen, und an dieses war ein mit Kalilauge gefülltes Schiff-sches Azotometer angefügt. In den Kolben wurde Ullmannsches Kupferpulver gegeben und durch Einleiten von luftfreiem Kohlendioxyd die Luft verdrängt. Dann ließ man durch den Tropftrichter eine durch Eintragen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,48 hergestellte Lösung, die stark nach salpetriger Säure roch, in den Kolben eintreten. Sofort trat Gasentwicklung auf, und das durch das Kohlendioxyd in die Lauge (die

ja das CO_2 zurückhält) übergeführte Gas erwies sich als vollständig löslich in Ferrosulfatlösung, demnach als reines Stickoxyd.

Vorstehende Versuche, die auch noch mit Lösungen von salpetriger Säure in Schwefelsäure von noch geringerer Konzentration ausgeführt wurden, erwiesen demnach die Unrichtigkeit der Angaben R a s c h i g s. Zweifelsohne besteht zwischen salpetriger Säure in gebundener Form als Nitrosylschwefelsäure, und im freien Zustand innerhalb der Schwefelsäure, ein Gleichgewichtszustand, und es ist unmöglich, zu sagen, auf welche Form die reduzierende Einwirkung im wesentlichen erfolgt.

War demnach erwiesen, daß die oben angeführte Reaktion 3b im Sinne unserer Formulierung verläuft, indem der von R a s c h i g behauptete Unterschied im Verhalten von SO_2 einerseits, Quecksilber und Kupfer andererseits nicht besteht, so mußten noch für die Reaktionsgleichungen 1, 2a und 2b neue experimentelle Unterlagen geschaffen werden, da nach R a s c h i g (S. 701) das, was L u n g e und B e r l zur Begründung dieser Gleichung (nämlich der Gleichung 1) anführen, „aller Merkmale eines Beweises entbehrt“. Wir hätten uns allerdings schon damit begnügen können, die Richtigkeit unserer Formulierung aus den Experimenten R a s c h i g s selbst zu entnehmen. R a s c h i g (S. 701) läßt nämlich die roten Gase, die durch vollständige Oxydation von Stickoxyd mittels Sauerstoff entstehen, die also auch nach ihm aus Stickstoffperoxyd bestehen, in eine wässrige Lösung von schwefliger Säure eintreten. Die nicht oxydierte schweflige Säure wird durch Kochen entfernt, die Gesamtsäureität der zurückbleibenden Flüssigkeit durch Titrieren mit Natronlauge bestimmt und nun durch Fällen mit Benzidin die Menge der gebildeten Schwefelsäure ermittelt. Nach R a s c h i g sollte nun die eine Hälfte der durch Natronlauge angezeigten Acidität auf Schwefelsäure, die andere auf Salopersäure entfallen. Dies bedeutet, daß sich folgende Reaktionen abspielen müßten:



Das heißt: Stickstoffperoxyd würde in gleiche Teile salpetriger Säure und Salopersäure zerfallen; nur die erstere vermöge (nach R a s c h i g) schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydieren, während die Salopersäure unangegriffen in der Lösung bleibe. Und was findet R a s c h i g in seinen eigenen Versuchen mit dem „Nachprodukte“ der Reaktion von O auf NO, das also vollständig in NO_2 übergegangen wäre (S. 701)? „Nur 80% der Säure war Schwefelsäure“, während er doch nach obigem eigentlich 50% der Säure als Schwefelsäure hätte finden sollen! Mit größter Deutlichkeit ist hieraus zu entnehmen, daß hier sein eigenes Experiment nicht mit seinen theoretischen Annahmen stimmt. Der Unterschied von 80% und 50% ist denn doch zu groß, um noch als Versuchsfehler angesprochen zu werden. Die Erklärung von R a s c h i g s eigenem Versuchsbefunde ergibt sich einfach daraus, daß verdünnte Salopersäure, die in wässriger Lösung von Schwefeldioxyd nicht angegriffen wird, nach Mischung mit Schwefelsäure sofort mit

SO_2 reagiert, und zwar verschieden rasch, je nach der Konzentration der verwendeten Säure. Bei R a s c h i g s Versuch war die Konzentration der entstandenen Schwefelsäure so groß, daß das Schwefeldioxyd auch den größeren Teil der Salpetersäure reduzieren konnte. Bereits R. W e b e r (Dingl. polyt. Journ. 181, 297 [1866]) hat auf diese wichtige Tatsache aufmerksam gemacht: wir haben die W e b e r s c h e n Versuche nochmals geprüft und sie in allen Stücken als richtig befunden, wie folgende Beschreibung zeigt. Stellt man eine 1—2%ige Lösung von 80%iger Salpetersäure in Schwefelsäure von verschiedener Dichte her, so bemerkt man, daß bereits vom spez. Gew. 1,290 an die Salpetersäure von schwefliger Säure mit außerordentlicher Schnelligkeit bis zu Stickoxyd reduziert wird. Das entstandene Gas wurde stets aufgefangen und durch Lösen in Ferrosulfat auf seinen Reinheitsgrad geprüft. Während des Einleitens von SO_2 färbten sich die Lösungen bläulich bis gelbgrün und wurden gegen das Ende der Operation wieder farblos. Zum Zwecke der nitrometrischen Untersuchung wurden sie zur Entfernung des Schwefeldioxyds schwach erwärmt und im Nitrometer auf gelöste Stickstoffverbindungen untersucht, aber stets mit negativem Resultate. In allen Fällen war bei genügend langem Einleiten des SO_2 die Denitrierung vollkommen; kein NO wurde im Nitrometer gefunden. Die Versuche wurden mit Schwefelsäuren von verschiedenen Dichten zwischen 1,290 bis 1,72 durchgeführt, denen immer 1—2% der 80%igen Salpetersäure zugesetzt waren. Besonders rasch erfolgt die Denitrierung bei Säuren von der Stärke der Kammeräuren. Jede eintretende Gasblase von SO_2 bewirkt intensive Bläbung, und die Flüssigkeit erwärmt sich stark.

Bei salpetersäurehaltigen Schwefelsäuren von etwa 1,72 spez. Gew. geht in Übereinstimmung mit allen früheren Beobachtungen der Denitierungsvorgang langsamer. Nach mehrere Minuten währendem langsamen Einleiten von SO_2 bleibt in diesem Falle die Flüssigkeit farblos; immerhin setzt aber der Prozeß der Reduktion auch hier sofort ein, wie folgende Analyse dargetut: Am Beginne der Operation verbrauchten 10 ccm $1/10\text{-n}$. KMnO_4 210 ccm des frisch bereiteten Säuregemisches vom spez. Gew. 1,72 zur Entfärbung; d. h., es war nur ein Minimum von salpetriger Säure (als Verunreinigung der angewendeten Salpetersäure) in der Schwefelsäure vorhanden. Nach 4 Minuten langem Einleiten und Vertreiben des gelösten SO_2 durch gelindes Erwärmen wurden aber auf 10 ccm $1/10\text{-n}$. KMnO_4 nur mehr 12,8 ccm Säure gebraucht. Da 1 ccm des Säuregemisches im Nitrometer 7,5 ccm NO (red.) ergab, so waren nach so kurzem Einleiten von SO_2 doch schon 11% der Salpetersäure in salpetrige Säure bzw. Nitrosylschwefelsäure übergegangen.

Wird das Einleiten von SO_2 fortgesetzt, bis keine Absorption mehr erfolgt, und die Flüssigkeit einige Minuten in Ruhe belassen, so erfolgt an der Stelle, wo die Flüssigkeit mit dem freien Gasraum in Berührung steht, die Entwicklung feiner Gasbläschen. Bald tritt an dieser Stelle Blaufärbung ein, welche sich von hier aus durch die ganze Flüssigkeit verbreitet, und in Kürze erfolgt eine intensive Entwicklung von NO, unter gelinder Erwärmung

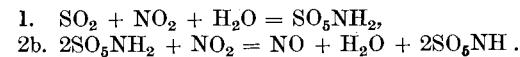
der Flüssigkeit. Wird nach der Entbindung des Gases und Vertreiben des Schwefeldioxyds die Flüssigkeit im Nitrometer untersucht, so ergibt sich folgendes Resultat:

Vor dem Einleiten des SO_2 ergeben 2 ccm Säure 17,1 ccm NO (red.).

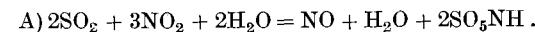
Nach dem Einleiten des SO_2 ergeben 2 ccm Säure 0,05 ccm NO (red.).

Demnach ist bereits auch in Säuren von 60° Bé. durch Einleiten von SO_2 eine fast vollständige Umwandlung der Salpetersäure in Stickoxyd über die Stufe der Sulfonitronsäure vor sich gegangen, und dieser Prozeß, der sich im Gloverturm abspielt, wenn man zur Deckung der Salpeterverluste Salpetersäure zuführt, wird sich bei der dortigen höheren Reaktionstemperatur mit wesentlich größerer Reaktionsgeschwindigkeit abspielen.

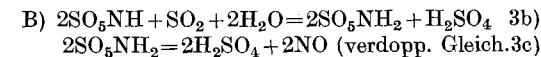
War demnach neuerdings der Beweis erbracht worden, daß Salpetersäure in Schwefelsäuren von solchen Konzentrationen, wie sie im Bleikammerprozeß vorkommen können, durch Schwefeldioxyd glatt in NO umgewandelt werden können, so wurde nun zur erneuten Prüfung unserer Kammergleichungen 1 und 3b auf ihre Gültigkeit geschritten. Diese Gleichungen sind:



Wird die verdoppelte Gleichung 1 mit 2b zusammengefaßt, so resultiert folgende Bruttogleichung:



Es sind demnach theoretisch auf Grund dieser Gleichungen folgende Erscheinungen zu erwarten. Werden Schwefeldioxyd und Stickstoffperoxyd in den obiger Gleichung entsprechenden Mengenverhältnissen angewandt, so daß auf 2SO_2 je 3NO_2 kommen, so sollte beim Eintreten der Reaktionsgleichung A) ein Drittel des angewandten Stickstoffes als NO entbunden werden, während zwei Drittel in gebundener Form als Nitrosylschwefelsäure bzw. als freie salpetrige Säure zurückbleiben. Wird sodann nach dem Entweichen des Stickoxyds neuerdings Schwefeldioxyd zugeführt, dann muß nach den Reaktionen:



der Rest des nach A) in Bindung als SO_5NH verbliebenen Stickstoffes in Form von Stickoxyd abgespalten werden, demnach schließlich der gesamte in Form von Stickstoffperoxyd angewandte Stickstoff nach den Gleichungen A + B als Stickoxyd entbunden werden. Es ist klar, daß die Reaktionen A und B sich nicht scharf hintereinander, sondern auch nebeneinander abspielen werden. Auf alle Fälle aber muß, wenn die von uns aufgestellten Reaktionsgleichungen den Tatsachen entsprechen, der Versuch zeigen, daß am Schlusse aller gebundene Stickstoff als NO abgespalten ist, wenn man diese Reaktionen in Schwefelsäure von entsprechender Konzentration, z. B. der der Kammeräsäre, vor sich gehen läßt.

Die R a s c h i g s c h e Formulierung, die unter Ausschluß der Nitrosylschwefelsäure nur mit salpetriger Säure arbeitet und nur diesem Körper die Eigenschaft zuschreibt, durch Kondensation mit

Schwefeldioxyd letzteres in Schwefelsäure umzuwandeln, während die aus NO_2 gleichzeitig entstehende Salpetersäure unverändert bleiben soll, läßt notwendigerweise überall nur die Hälfte des nach unseren Gleichungen entstehenden NO erwarten; es könnte also durch Gleichung A) ein Sechstel des Stickstoffs als NO und durch die Gesamtreaktion A + B die Hälfte des als NO_2 eingebrachten Stickstoffs in Form von Stickoxyd frei werden.

Zur Feststellung des wirklichen Tatbestandes und zur endgültigen Entscheidung zwischen den Anschauungen von R a s c h i g und den unserigen, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt.

Eine trockene Drechselflasche A (Fig. 4) steht mit einer Glasflasche B von 100 ccm Inhalt mittels eines Schliffes in Verbindung. Der in B eingeschliffene Deckel trägt 3 Glasrohre; 2 davon, C und D, sind unten zusammengeschmolzen und erweitern sich dort zu einem kleinen Sack a, der mit feinen Öffnungen versehen ist. Ein Ableitungs-

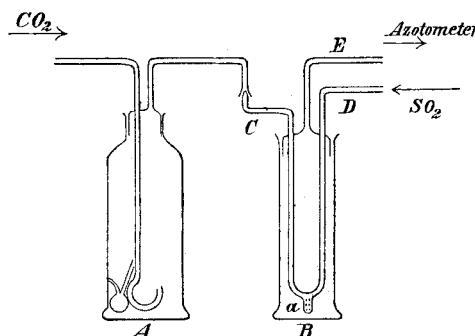


Fig. 4.

rohr E, das am Deckel direkt aufsitzt, führt die Gase nach einem mit Kalilauge beschickten Schiffsschen Azotometer. Die Flasche B wird mit 50 ccm Kammersäure beschickt und behufs besserer Absorption der Gase mit Glaswolle gefüllt, die mit der Säure durchtränkt ist.

a) 0,3473 g N_2O_4 wurden, in einer kleinen Glaskugel eingeschlossen, in A eingeführt. Nachdem die ganze Apparatur mit luftfreier Kohlensäure gefüllt war, wurde die Glaskugel in A zerbrochen. Die nach B übergeführten Dämpfe treffen dort mit SO_2 zusammen, das aus einer Bombe mit flüssigem SO_2 entnommen wurde. An der Vereinigungsstelle a entsteht eine intensive blaue Färbung, und beim Gasableitungsrohr E entweicht neben CO_2 ein Gas, das in Kalilauge unlöslich ist und sich durch seine vollständige Löslichkeit in FeSO_4 als reines Stickoxyd erweist. Die Messung des entstehenden Stickoxyds stößt auf Schwierigkeiten, da es beim Auffangen über Lauge im Schiffischen Azotometer mit dem im Überschuß vorhandenen SO_2 reagiert, unter Bildung von in der Absorptionsflüssigkeit löslichem Stickoxydul (P e l o u z e, Ann. chim. phys. **60**, 162; R. W e b e r Dingler polyt. Journ. **184**, 246 [1867]; L u n g e, Berl. Berichte **14**, 2196 [1881]). Um diese Einwirkung von SO_2 auf NO, unter Bildung von N_2O , die nur in wässriger oder alkalischer Lösung vor sich geht (und die in der Bleikammer zweifellos an jenen

Stellen erfolgt, wo Wasser lokal in beträchtlichem Überschuß vorhanden ist) vgl. Lunges Soda-industrie Bd. I S. 635 und H e m p e l, Z. f. Elektrochem. **12**, 600 [1906]), auf ein geringes Maß zu reduzieren, wurden die aus E entweichenden Gase durch eine mit Glaskugeln gefüllte U-Röhre geleitet, die durch eine Kältemischung stark gekühlt war. Auf diese Weise gelang es, durch teilweise Kondensation von SO_2 dessen Einwirkung auf NO zu vermindern, und tatsächlich wurden im Azotometer 140 ccm NO (red.) nachgewiesen, während sich der Theorie nach 169 ccm (red.) ergeben sollten. Es wurden demnach 83% des in NO umgewandelten Stickstoffperoxyds wiedergefunden, und der Rest von 17% ist zweifelsohne der sekundären Reaktion von SO_2 auf NO in der Absorptionsflüssigkeit zum Opfer gefallen. Das dabei entstehende N_2O bleibt jedenfalls in dieser gelöst.

b) Bei einem in gleicher Weise durchgeführten Versuche wurden 0,4338 g N_2O_4 (entsprechend 211,1 ccm NO red.) angewandt. Im Azotometer wurden 195,5 ccm (rcd.) NO gefunden, demnach fast 93% der Theorie.

c) In einer Drechselflasche, die an D angelassen war, befand sich eine Glaskugel, gefüllt mit 0,2003 g flüssigem SO_2 , in der Drechselflasche A, eine solche mit 0,2396 g N_2O_4 . Beide Kugeln wurden nach dem Füllen der Apparatur mit luftfreier CO_2 zertrümert, und die Gase mittels CO_2 in den Vereinigungsapparat B getragen. Die Mengenverhältnisse von SO_2 und NO_2 waren so gewählt, daß sie dem Verhältnis $2\text{SO}_2 : 3\text{NO}_2$ nahe standen. Es hätte demnach die Entbindung von so viel Stickoxyd erwartet werden sollen, als einem Drittel des in Stickoxyd umwandelbaren Peroxyds, im diesem

Falle $\frac{116,6}{3} = 38,9$ ccm, entspricht. Das Schwefeldioxyd verdampft indes rascher als das N_2O_4 und gelangt schneller in den Vereinigungsapparat als das N_2O_4 . Daher ist neben dem Verlauf der Reaktion A noch eine weitere Denitrierung nach 3b und 3c zu erwarten, d. h., die wirklich entweichende Menge Stickoxyd wird etwas größer sein als 38,9 ccm. Dies hat sich auch als richtig herausgestellt; tatsächlich wurden 45 ccm NO (red.) aufgefangen.

Waren unsere Anschauungen richtig, so mußte jetzt bei neuerlichem Einleiten von Schwefeldioxyd wiederum Stickoxyd entbunden werden, dadurch, daß nun die Wirkung des SO_2 auf die Nitrosylschwefelsäure resp. salpetrige Säure eintrat. Zur Prüfung hierauf wurde nun SO_2 aus der Bombe durch D eingeleitet und wirklich eine neuerliche Entwicklung von 55 ccm Stickoxyd (das Gas war in FeSO_4 -Lösung vollständig löslich) konstatiert. In Summa wurden also $45 + 55 = 100$ ccm NO (red.) aufgefangen, demnach 85,5% der im Maximum möglichen Menge.

Vorstehende Versuche ergeben aufs deutlichste die Richtigkeit unserer Gleichungen 1, 2a und 3b.

Die Richtigkeit der die Oxydation der Sulfonytronsäure verdeutlichenden Gleichung 2a geht aus den von uns früher (d. Z. **19**, 888) beschriebenen Versuchen hervor. Es war uns damals schon der Nachweis gelungen, daß Nitrosylschwefelsäure als Sauerstoffüberträger an SO_2 zu wirken vermag, was durch die Gleichungen 3b und 2a zum Ausdruck kommt.

Raschig bezweifelt allerdings, ob die Oxydation der Sulfonitronsäure gemäß 2a zu den rasch verlaufenden Vorgängen in der Bleikammer gehöre. Er führt an, daß beim Eindringen von SO_2 in die Gay-Lussacsäure trotz gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff diese Säure mit roter Farbe abläuft, also noch unoxydierte Sulfonitronsäure enthalte. Wir haben aber bereits in unserer früheren Abhandlung (S. 885 u. 889) darauf hingewiesen, daß der Zustand der Kammeratmosphäre, insbesondere die Gegenwart von feinsten Dunst- und Nebeltröpfchen, für das Ineinandergreifen der einzelnen Reaktionen von größter Wichtigkeit ist. Abgesehen von dem größeren Sauerstoffgehalte in den vorderen Kammern, wird die Zerstreuung der Reagentien in der Kammeratmosphäre in kleinere Teilchen eine wesentliche Beeinflussung in dem Sinne nach sich ziehen, daß die Oxydation der Sulfonitronsäure durch freien Sauerstoff oder durch Stickstoffperoxyd wesentlich rascher vor sich gehen muß, als wenn die Gase einfach durch den Gay-Lussacturm geleitet werden. Wir haben es, wie wir seinerzeit ausgeführt haben, mit Reaktionen im heterogenen System zu tun, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Oberfläche ist. Nimmt diese bei der Nebelbildung in der Kammer große Beträge an, dann vermag auch die Einwirkung des Sauerstoffs in stärkerem Maße zu erfolgen, als beim Einleiten des sauerstoffarmen, schwefeldioxydhaltigen Gasgemisches in die Gay-Lussacsäure.

Endergebnis: Die von uns früher aufgestellten Reaktionsgleichungen für den wesentlichsten Teil der Kammerprozesse

- 1) $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_5\text{NH}_2$ (Sulfonitronsäure),
- 2b) $2\text{SO}_5\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = 2\text{SO}_5\text{NH} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$,
- 3b) $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$,

sind neuerdings untersucht und nicht nur bestätigt, sondern auch in genügender Annäherung als quantitativ richtig befunden worden. Es ist also dadurch neuerdings der Beweis erbracht worden, daß die Bildung der Nitrosylschwefelsäure und ihre Zersetzung, mit der Zwischenstufe der Sulfonitronsäure, die Hauptrolle im Bleikammerprozesse spielt. Alle den entgegenstehenden Behauptungen Raschigs sind als unrichtig nachgewiesen worden; weiterhin auch die, daß die Salpetersäure im Kammerprozeß mit dem Schwefeldioxyd nicht reagiere.

Von den hier nicht aufgeführten Gleichungen für den Kammerprozeß, die im Eingange dieses Abschnittes III gegeben sind, ist 2a) in unserer Abhandlung von 1906 (S. 838) als durchaus sicher erwiesen worden. 3a) wird natürlich von Raschig selbst nicht bestritten, 3c) ist von ihm selbst aufgestellt worden, und für das Bestehen von 4) sind im Abschnitt II vorliegender Arbeit die früher von uns beigebrachten Beweise neuerlich bestätigt worden.

Zürich, Juli 1907.

Beitrag zur Ausreinigung von Nutzwässern.

Von HERM. THIELE und RUDOLF FLADE.

(Eingeg. d. 6.6. 1907.)

Von den verschiedenen Verfahren, die zum Zwecke der Enthärtung von Gebrauchswässern erdacht worden sind, spielt die Reinigung mit Soda-Kalk neben den hiermit chemisch-identischen Verfahren: Enthärtung mit Ätznatron-Soda oder Ätznatron-Kalk zurzeit, noch die Hauptrolle, weil dieses Verfahren mit relativ billigen Reagenzien arbeitet, und bei demselben keine giftigen Substanzen in das Wasser eingebracht werden.

Statt des früher vielfach geübten Verfahrens die Reagenzienmengen aus vergänglicher und bleibender Härte, unter Umständen unter Hinzuziehung des Magnesiagehaltes und in ähnlicher Weise oder gar durch Berechnung aus der Gesamtanalyse zu bestimmen, benutzt man jetzt mit Vorteil nur die Werte für CaO , MgO und gebundene CO_2 (titrierte Alkalität¹⁾). Bei Wässern, die wesentliche Mengen freier Kohlensäure enthalten, muß diese berücksichtigt werden, da der Kalkzusatz entsprechend vermehrt werden muß.

Aus diesen erwähnten drei bzw. vier Werten lassen sich die theoretisch zur Reinigung erforderlichen Reagenzienmengen mit Hilfe von je zwei einfachen Formeln leicht berechnen:

$$\begin{array}{ll} \left(\frac{\text{MgO}}{10} + \frac{\text{CaO}}{14} - \frac{\text{CO}_2}{11} \right) \cdot 26,5 & 100\% \text{ig. } \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \left(\frac{\text{CO}_2}{11} + \frac{\text{MgO}}{10} \right) \cdot 14 & 100\% \text{ig. } \text{CaO} \\ \left(\frac{\text{CO}_2}{11} - \frac{\text{CaO}}{14} \right) \cdot 14 & 100\% \text{ig. } \text{CaO} \\ \left(\frac{\text{MgO}}{10} + \frac{\text{CaO}}{14} - \frac{\text{CO}_2}{11} \right) \cdot 20 & 100\% \text{ig. } \text{NaOH} \\ \left(\frac{\text{CO}_2}{11} + \frac{\text{MgO}}{10} \right) \cdot 20 & 100\% \text{ig. } \text{NaOH} \\ \left(\frac{\text{CaO}}{14} - \frac{\text{CO}_2}{11} \right) \cdot 26,5 & 100\% \text{ig. } \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{array}$$

Man erhält, wenn man mit diesen Mengen ausreinigt, stets ein Wasser von 2—5° Härte, je nach der Zusammensetzung des Wassers, nach der angewandten Reinigungstemperatur und der Zeittdauer, ohne daß ein merklicher Überschuß von Soda, Kalk oder Ätznatron in dem Wasser verbleibt. Die verbleibende Alkalität muß, wenn richtig verfahren wurde,

¹⁾ Die Titration der Kohlensäure (oder besser gesagt Bestimmung der Alkalität) erfolgt am einfachsten mit $1/10\text{-n}$. Säure in der Siedehitze unter Benutzung von Rosolsäure als Indicator. Der anfänglich wenig scharfe Umschlag wird, wenn sich die Titration ihrem Ende nähert, immer schärfer, so daß man unschwer bis auf Bruchteile eines Tropfens $1/10\text{-n}$. Säure genau austitrieren kann. Dies ist bedeutungsvoll, weil einesteils die erhaltenen Werte mit einem ziemlich großen Faktor: 5 oder 10 (bei 200 resp. 100 ccm) multipliziert werden müssen, und weil andererseits sowohl die zur Reinigung zuzusetzende Soda als auch die Kalkmenge direkt hiervon abhängig sind. Bei Anwendung von 200 ccm Wasser verursacht ein Fehler von 0,1 ccm $1/10\text{-n}$. Säure 1,1 mg für die gebundene CO_2 und 2,2 mg für die Gesamtkohlensäure.